

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075362

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-261046

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
SONY CORP

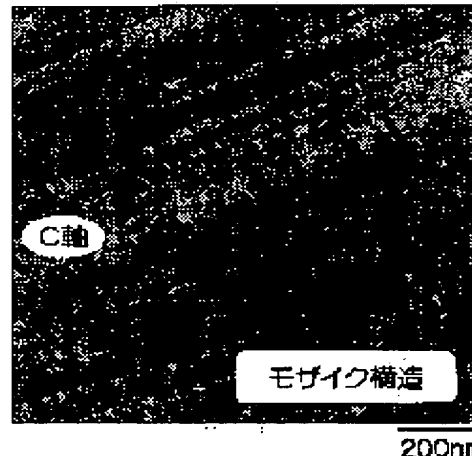
(22)Date of filing : 30.08.2000

(72)Inventor : SUGIMURA WATARU
MUNETO SHINJI
ABE MASARU
KOMARU TOKUO
FUJISHIGE YUSUKE
NAGAMINE MASAYUKI(54) GRAPHITE POWDER SUITABLE FOR SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE,
METHOD FOR MANUFACTURING GRAPHITE POWDER, AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a graphite powder suitable for a negative electrode material of lithium ion secondary battery, which has high charging capacity and high charge-discharge efficiency and also give an improved high-rate discharging characteristic.

SOLUTION: A graphite powder produced through carbonization, crushing, and a graphitizing heat treatment is subjected to heat treatment for oxidation for shaving off the surface to expose the surface closed structure, and is subjected to another heat treatment with a rapid temperature rise in an inert gas so that a surface closed structure is formed again, and thereby graphite powder is established having a surface form in which closed regions with the end parts of graphite c-plane layers coupled together to generate closed structure are scattered on the powder surfaces in mosaic form where the length (Lc⊥) perpendicular to the graphite c-axis in each closed region is 100 nm or less.



200nm

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-75362
(P2002-75362A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-261046 (P2000-261046)

(22) 出願日 平成12年8月30日 (2000.8.30)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 杉村 渉

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池負極に適した黒鉛粉末とその製造方法及び用途

(57) 【要約】

【課題】 放電容量と充放電効率が高く、かつ高率放電特性が改善された、リチウムイオン二次電池負極材料に適した黒鉛粉末を提供する。

【解決手段】 炭化、粉碎および黒鉛化熱処理を経て得た黒鉛粉末を、酸化熱処理して表面を削り取り、その表面閉塞構造を開放した後、不活性ガス中で急速昇温により熱処理して、表面閉塞構造を再形成することにより、黒鉛c面層の端部どうしが連結して閉じた閉塞領域が粉末表面にモザイク状に散在している表面形態を有し、個々の前記閉塞領域の黒鉛c軸に垂直方向の長さ (Lc⊥) が100 nm以下である黒鉛粉末を得る。



200nm

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛c面層の端部どうしが連結して閉じた閉塞領域が粉末表面に散在している表面形態を有し、個々の前記閉塞領域の黒鉛c軸に垂直方向の長さ(Lc_⊥)が100 nm以下であることを特徴とする、黒鉛粉末。

【請求項2】 下記工程を含むことを特徴とする、請求項1記載の黒鉛粉末の製造方法。

(a) 炭素質材料を炭化して得た炭素材を熱処理して黒鉛化する工程、(b) 炭化前、炭化と黒鉛化の間、および／または黒鉛化後に行う少なくとも1回の粉碎工程、(c) 工程(a)、(b)後に得られた黒鉛粉末を、その表面を削ることができる条件下で熱処理する工程、(d) 工程(c)で得られた黒鉛粉末を、不活性ガス中にて昇温速度5℃/秒以上で昇温し、500℃以上の温度に保持して熱処理する工程。

【請求項3】 工程(c)での熱処理が酸化熱処理である、請求項2記載の黒鉛粉末の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の黒鉛粉末を備えた、リチウムイオン二次電池用負極。

【請求項5】 請求項4記載の負極を備えた、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池の負極材料として最適な表面形態を有する黒鉛粉末とその製造方法に関する。本発明はまた、この黒鉛粉末を利用したリチウムイオン二次電池の負極およびこの負極を備えたリチウムイオン二次電池にも関する。本発明の黒鉛粉末を負極に使用すると、高率放電特性（レート特性）に優れたリチウムイオン二次電池を作成することができる。

【0002】

【従来の技術】小型二次電池として急速に普及しているリチウムイオン二次電池では、Liイオンを吸蔵できる炭素粉末を活性物質とする負極が一般に使用されているが、この負極の多くは黒鉛粉末から製造される。結晶質の黒鉛粉末は、非晶質の炭素粉末に比べて、単位体積当たりの放電容量が高く、また充放電効率も優れているからである。

【0003】この黒鉛粉末は、天然黒鉛を粉碎したものも使用可能であるが、品質の安定性の点で人造黒鉛、即ち、炭素質原料を熱処理して有機物を除去することにより炭化した後、得られた炭素材をさらに高温で熱処理して結晶化させることにより黒鉛化して得た黒鉛、の粉末の方が好ましい。

【0004】リチウムイオン二次電池の負極材料として使用する黒鉛に対して考慮される特性として、放電容量および充放電効率（充電容量に対する放電容量の比）に加えて、高率放電特性（低電流密度での放電容量に対する高電流密度での放電容量の比）がある。高率放電特性

は、特に急速充電する場合において重要である。

【0005】人造黒鉛粉末の表面形態に関して、国際公開WO 98/29335号には、黒鉛化熱処理により、六方晶層状結晶構造を持つ黒鉛結晶のc面層の末端同士が結合して形成された閉塞構造が粉末表面に形成されることが指摘されている。この表面形態を持つ従来の人造黒鉛では、隣接する閉塞構造間の隙間である間隙面が、充放電に関与するLiイオンの主な侵入・脱出サイトになる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記国際公開では、Liイオンの主な侵入サイトである前記間隙面の単位長さ当たりの密度を増大させる（即ち、間隙面のピッチを低下させる）ことにより、放電容量の増大を図ることが提案されている。

【0007】この黒鉛粉末の間隙面密度の増大は、次のいずれかの方法で達成することができる：

①黒鉛化熱処理前に高速粉碎または剪断粉碎を行って、粉末表面に原子レベルでの凹凸（層欠陥）を導入してから黒鉛化熱処理を行う；または

②黒鉛化熱処理で得られた黒鉛粉末に、酸化熱処理等の表面を削ることができる熱処理を施して、粉末表面の閉塞構造を開放し、その後で再び不活性ガス中で熱処理して閉塞構造を再形成する。

【0008】特に②の方法は間隙面密度が非常に大きな黒鉛粉末を得ることができる。このようにLiイオンの侵入サイトである間隙面の密度を増大させると、放電容量が黒鉛負極の理論容量である372 mAh/gにかなり近づいた黒鉛粉末が得られる。また、充放電高率も十分に高い。

【0009】しかし、Liイオンの侵入サイトが間隙面に限定される限り、この侵入サイトをくぐり抜けたLiイオンはc面層の層間を通して黒鉛粉末の内部に拡散するので、Liイオンの拡散経路が長くなる。そのため、Liイオンの侵入・脱出に時間がかかることから、高率放電特性についての改善の余地があった。これは、電流密度が高くなるほど多量のLiイオンの侵入・脱出が必要になるが、拡散経路が長く、Liイオンの侵入・脱出に時間がかかると、高電流密度時に多量のLiイオンが侵入した場合に拡散が追いつかず、放電容量が低下するからである。

【0010】本発明は、高率放電特性が改善され、放電容量や充放電効率にも優れた、リチウムイオン二次電池の負極材料に適した黒鉛粉末とその製造方法を提供することを主な課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、黒鉛の閉塞構造の熱処理による影響を調査するため、国際公開WO 98/29335号に記載された上記②の方法における不活性ガス中での熱処理条件を変化させて閉塞構造を再形成させ、得られた黒鉛粉末の表面形態を原子間力顕微鏡法を用いて調べた。その結果、この時の熱処理の昇温速度に

より、表面形態に違いが現れることを見出した。

【0012】具体的には、昇温速度が $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満となる熱処理を施した黒鉛粉末の表面は、 c 面層の末端どうしが結合して形成される閉塞構造が、 c 面層方向、即ち、 c 軸に垂直方向($c\perp$ 方向)に長く連続し、間隙面も同じ方向に連続する。従って、間隙面がほぼ一定間隔で現れる、縞状の閉塞構造になる。

【0013】一方、昇温速度を大きくして急速熱処理(ラピッドサーマルアニール)を施した黒鉛粉末の表面は、非平衡時の核発生を起点とした閉塞構造の部分的な凝集が支配的となる。そのため、粉末表面の閉塞構造が $c\perp$ 方向に連続せず、モザイク状(市松模様)の閉塞構造が形成されるようになる。さらに、一度形成されたモザイク状閉塞構造は、熱的に安定で不可逆性を有するため、降温過程でもその表面形態が保持される。

【0014】この新規なモザイク状閉塞構造を有する黒鉛粉末は、高い放電容量と充放電効率を示す上、高率放電特性も優れている。これは、後で詳しく説明するように、モザイク状閉塞構造は、 Li イオンの拡散経路が短かく、多量の Li イオンを短時間で容易に拡散・置換・放出することができるためであると考えられる。

【0015】本発明により、黒鉛 c 面層の端部どうしが連結して閉じた閉塞領域が粉末表面に散在している表面形態を有し、個々の前記閉塞領域の黒鉛 c 軸に垂直方向の長さ($l_{c\perp}$)が 100 nm 以下であることを特徴とする、黒鉛粉末が提供される。

【0016】上記表面形態を有する本発明の黒鉛粉末は、下記工程を含むことを特徴とする方法により製造することができる：

(a) 炭素質材料を炭化して得た炭素材を熱処理して黒鉛化する工程、(b) 炭化前、炭化と黒鉛化の間、および/または黒鉛化後に行う少なくとも1回の粉碎工程、(c) 工程(a)、(b)後に得られた黒鉛粉末を、その表面を削ることができる条件下で熱処理する工程、(d) 工程(c)で得られた黒鉛粉末を、不活性ガス中にて昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上で昇温し、 500°C 以上の温度に保持して熱処理する工程。

【0017】上記工程(c)の熱処理は、好ましくは酸化熱処理である。本発明によれば、上記表面形態を有する黒鉛粉末を備えた、リチウムイオン二次電池用負極、およびこの負極を備えた、リチウムイオン二次電池もまた提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】まず、本発明の黒鉛粉末の表面形態について、図1～3の模式図を参照して説明する。

【0019】粉碎してから黒鉛化熱処理することにより得られた、従来の普通の黒鉛粉末は、図1(a)に断面図にて示すように、数層の閉塞構造が積層した多層閉塞構造を持ち、この多層閉塞構造が、図示しないが、 c 面層方向(c 軸と垂直方向、即ち、 $c\perp$ 方向)に長く伸びた

表面形態をとる。本発明の製造方法の工程(a)、(b)の後に得られた黒鉛粉末の表面形態もこのようなものである。粉末表面のこのような閉塞構造は、実際に黒鉛粉末の断面SEMまたはTEM写真で確認することができる。

【0020】上記の多層閉塞構造の場合、 Li イオンの侵入サイトとなる間隙面は、例えば、5層に積層した多層閉塞構造の場合で、 c 面層10層に1個の割合となり、残り9層の c 面層の末端は閉じているため、 Li イオンが侵入できない。このように Li イオンの侵入サイトが少ないため、放電容量が制限を受け、理論容量に近づけることができない。

【0021】このような多層の積層閉塞構造を表面に持つ黒鉛粉末を、本発明の製造方法の工程(c)において酸化熱処理すると、表面が削られて平坦化する結果、図1(b)に示すように、閉塞構造が開放され、 c 面層の末端は他の c 面層と結合せずに切れたままとする。従って、全ての c 面層末端が間隙面となって、 Li イオンの侵入サイトとなる。この形態は Li イオンの侵入には有利であるが、化学的に不安定である上、電解液が内部に侵入し易いため、サイクル寿命が非常に短い負極にしかならず、実用性に乏しい。

【0022】その後、工程(d)において、不活性ガス中で熱処理すると、不安定な c 面層末端どうしが安定化のために結合し、閉塞構造が再形成される。黒鉛粉末の表面が削られて平坦になっているため、この時の結合では、閉塞構造が多層に積層しても、その積層数は小さくなる。例えば、図1(c)に示すように、2層が積層した閉塞構造を持つ表面形態とすることができる。但し、実際の閉塞構造はこのように一様でないのは当然である。

【0023】しかし、この工程(d)の熱処理の昇温速度が $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ より小さいと、実質的に平衡状態において末端の結合が起こるようになるため、図1(c)に示すように、同じ c 面層どうしの連結が1方向に長く伸びて続き、間隙面と閉塞構造が縞模様を形成する、いわば縞状の閉塞構造となる。即ち、図1(a)に示す閉塞構造に比べて、 c 面層の積層数は減っているが、閉塞構造が $c\perp$ 方向に連続する点では同じである。但し、積層数が減ると、間隙面の密度は大きくなり、放電容量が増大する。

【0024】本発明では、工程(d)の熱処理を、昇温速度が $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上の急速熱処理とする。それにより、 c 面層末端の格子振動が瞬間的に大きくなり、非平衡状態のままで c 面層末端の結合が起こる。その結果、図2(a)、(b)に示すように、結合手が左右に振り分けられ、 c 面層間で末端どうしが部分的に互い違いに連結する。つまり、黒鉛粉末表面での c 面層末端の閉塞構造が、 $c\perp$ 方向に長く伸びて続かず、短く途切れる結果、モザイク状(市松模様)の閉塞構造となる。

【0025】この本発明の黒鉛粉末の表面に現れるモザイク状閉塞構造は、図2(a)に示すように、積層せずに

単層の閉塞構造でもよく、あるいは図2(b)に示すように、2層以上に積層した閉塞構造でもよく、その両者の共存状態でもよい。閉塞構造の積層数は、一般に、工程(a)、(b)後に得られた黒鉛粉末に比べると小さくなるが、特に制限はない。本発明の黒鉛粉末のモザイク状閉塞構造は、表面の微細な凹凸形態を再現できる原子間力顕微鏡法で黒鉛粉末を観察することにより見ることができる。

【0026】黒鉛粉末表面の閉塞構造が、図1(a)または(c)に示すように綺状であると、閉塞構造により完全に閉塞されているc面層については、c \perp 方向にどこまでいっても閉塞構造のままである。従って、c面層と垂直のc軸方向(c \parallel 方向)において、Liイオンの侵入サイトである間隙面は、数層ないし十数層おきの特定の隣接c面層の間にしか現れない。Liイオンは、c面層内(c \perp 方向)の移動は容易であり、これと垂直のc軸方向(c \parallel 方向)の移動は、c面層を通過しなければならないので、より困難である。従って、間隙面が間隔をあけて特定のc面層だけに現れると、Liイオンの拡散距離が長くなる上、拡散もより困難となる。

【0027】これに対し、本発明のように、黒鉛粉末の表面閉塞構造が市松模様のモザイク状であると、例えば、図2(b)に示すように、閉塞構造が多層に積層していても、ほぼ全ての隣接c面層がc面層方向(c \perp 方向)のどこかの位置で間隙面となる部分(本発明では間隙口という)を有している。全てのc面層層が間隙口を持ち、この間隙口からLiイオンがそのc面層内に侵入してc面層内をc \perp 方向に容易に移動できるので、Liイオンの拡散がすばやく起こる。その結果、高率放電で多量のLiイオンが侵入しても、Liイオンが粉末内部まで容易に拡散することができ、高率放電特性が改善される。

【0028】本発明の黒鉛粉末は、上述したモザイク状閉塞構造の表面形態を有する。このモザイク状閉塞構造の個々の閉塞部分を本発明では閉塞領域と称する。各閉塞領域は、いずれも黒鉛c面層の端部どうしが連結して閉じることにより形成されたものである。

【0029】この個々の閉塞領域は、黒鉛c軸に垂直方向の長さ(Lc \perp)はバラツキがあるが、いずれも100 nm以下である。個々の閉塞領域のLc \perp 値が100 nmを超えるモザイク状閉塞構造を持つ黒鉛粉末は、実質的に作製不可能であり、そのようなものを作製しようとすると、図1(c)に示すような、閉塞領域がc \perp 方向に連続した(Lc \perp = ∞)表面形態となってしまう。

【0030】個々の閉塞領域のLc \perp の値が小さい方が、Liイオンの拡散距離が短くなり、高率放電特性が向上する。この値は好ましくは50 nm以下であり、より好ましくは20 nm以下、特に好ましくは10 nm以下である。閉塞領域のLc \perp 値の大きさは、工程(d)の熱処理時の昇温速度と保持温度に依存し、これらが高いほど小さくなる傾向がある。

【0031】モザイク状閉塞構造の個々の閉塞領域のc軸方向の幅(Lc \parallel)は特に制限されない。この幅は、前述した閉塞構造の積層数に依存し、一般に0.3354 nmから10nmの範囲である。0.3354 nmは黒鉛の層間距離d002の最低値であり、完全な黒鉛結晶で単層の閉塞領域のLc \parallel の理論値である。Lc \parallel が10 nmを超えるには、十数層以上に積層した閉塞構造とする必要があり、実質的に作製不可能である。好ましいLc \parallel の値は5 nm以下である。

【0032】本発明の黒鉛粉末の表面に現れるモザイク状閉塞構造の閉塞領域のc軸方向の幅(Lc \parallel 値)は、黒鉛粉末の表面付近の断面SEMまたはTEM写真から測定することができる。一方、この閉塞領域のc軸垂直方向の長さ(Lc \perp 値)は、黒鉛粉末表面の原子間力顕微鏡写真およびTEM写真から測定することができる。

【0033】次に本発明の黒鉛粉末の製造方法について説明する。まず、工程(a)において、炭素質材料を熱処理して炭化(有機物を分解)し、得られた炭素材をさらに高温で熱処理して黒鉛化する。

【0034】原料の炭素質材料は特に制限されず、従来より黒鉛の製造に用いられてきたものと同様でよい。具体例としては、コールタールピッチまたは石油ピッチ、さらにはこれらの熱処理により生ずるメソフェーズ小球体と、この小球体のマトリックスであるバルクメソフェーズ、ならびに有機樹脂等の他の有機物等が挙げられる。特に好ましい炭素質原料はメソフェーズ小球体とバルクメソフェーズであり、中でもコスト面と量産性からバルクメソフェーズが好ましい。

【0035】炭素質材料の炭化条件は、この材料が分解して原料に含まれていた炭素以外の元素がほぼ完全に除去されるように選択すればよい。炭素の酸化(燃焼)を防止するため、炭化熱処理は不活性雰囲気または真空中で実施する。炭化の熱処理温度は、通常は800~1500℃の範囲内であり、特に1000℃前後が好ましい。炭化に要する熱処理時間は、原料の種類、熱処理、温度にもよるが温度が1000℃の場合で30分~3時間程度である。

【0036】次に、得られた炭素材を熱処理して黒鉛化する。黒鉛化には通常は2500℃以上の温度が必要である。黒鉛化温度を下げるため、適当な黒鉛化触媒(例、硼素)を少量添加してもよく、その場合には黒鉛化触媒を炭化前に添加することもできる。黒鉛化触媒を添加した場合、黒鉛化温度を1500℃程度まで下げることができる。黒鉛化熱処理温度の上限は、現在の加熱技術では3200℃程度である。好ましい黒鉛化熱処理温度は、触媒を添加しない場合、2800~3000℃である。

【0037】この熱処理は黒鉛化(結晶化)が完了するまで行う。この時間は触媒の有無や処理量によっても異なるが、一般には20分~10時間である。熱処理雰囲気は非酸化性雰囲気(例、不活性ガス雰囲気または真空)である。黒鉛化熱処理には、工業的にはアチソン炉(周囲

の充填炭素粉に通電し加熱)やLWG炉(直接通電して加熱)が用いられる。このような工業用焼成炉は大気中で運転されるが、炉内は窒素および一酸化炭素からなる非酸化性雰囲気となる。

【0038】工程(b)は、粉末とするための粉碎工程である。この粉碎は、炭化前の炭素質原料、炭化後の炭素材、黒鉛化後の黒鉛、のいずれの段階の材料に対して行ってもよいが、黒鉛化後は層状構造が発達し、粉碎しにくくなるので、黒鉛化前に粉碎しておくことが好ましい。また、これらの2段階以上で粉碎することもできる。ただし、次の工程(c)以後には粉碎を行わない。

【0039】粉碎は、例えば、ハンマーミル、ファインミル、アトリションミル、ボールミル、ディスクミルなどの慣用の粉碎機を用いて実施することができる。粒径については、リチウムイオン二次電池の負極材料に用いる場合、平均粒径が大きすぎると充填密度が低下し、 $1\mu\text{m}$ より小さい粒径のものは初期充放電特性を劣化させることが知られているので、平均粒径が $5\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内で、かつ $1\mu\text{m}$ より小さい微細な粒子が存在しないようにすることが好ましい。

【0040】工程(a)と(b)は、従来の黒鉛粉末の製造方法と同じである。こうして得られた黒鉛粉末は、前述したように、黒鉛化前に粉碎しておけば、図1(a)に示すように、通常は多層の積層閉塞構造が $c\perp$ 方向に伸びた、縞状の閉塞構造を持つ表面形態を有する。従来は、工程(a)と(b)より得られる黒鉛粉末をそのままリチウムイオン二次電池の負極材料に使用していたが、本発明ではさらに工程(c)および(d)を受けさせる。

【0041】工程(c)では、工程(a)、(b)を経て得られた黒鉛粉末に対して、例えば、酸化熱処理を施し、黒鉛粉末の c 面層の表面を削り取ることによって、黒鉛化熱処理で生成した閉塞構造をいったん開放し、他の c 面層と結合していない状態にする。この表面の削り取りにより、粉末表面の c 面層の端部が比較的平坦に揃う。

【0042】酸化熱処理の条件は、酸化によって閉塞構造の開放が実質的に起これば特に制限されないが、熱処理温度は $600\sim 800^\circ\text{C}$ 程度とすることが好ましい。閉塞構造を持つ黒鉛粉末は耐酸化性が高いため、 600°C より低いと酸化されにくく、 800°C 以上では酸化が急速に進み、黒鉛粉末全体の劣化が進む。酸化熱処理の時間は温度や処理量によって異なるが、一般には $1\sim 10$ 時間である。熱処理雰囲気は酸素含有雰囲気であり、純酸素雰囲気でも、酸素と不活性ガスとの混合ガス雰囲気(例、大気)でもよい。

【0043】この酸化熱処理により粉末表面が除去される結果、黒鉛粉末の重量は $2\sim 5\%$ 程度減少する。また、粉末の粒径はわずかに小さくなる(例、 $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度)。必要であれば、この粒径の減少を見込んで粉碎条件を設定する。

【0044】なお、閉塞構造の開放は、酸化熱処理に限

られるものではない。黒鉛粉末の表面構造を削り取ることにより閉塞構造を開放して平坦な c 面層の積層構造を得ることができれば、他の方法を採用することもできる。他の方法としては、例えば、フッ化熱処理あるいは水素化熱処理などがある。この場合の熱処理条件は、表面の削り取りにより閉塞構造の開放が起こるように、実験により適宜設定すればよい。

【0045】こうして表面を削り取った黒鉛粉末を、工程(d)において、不活性ガス雰囲気中で熱処理すると、開放されていた c 面層の末端どうしが安定化のために結合するので、黒鉛粉末の表面に再び閉塞構造が形成される。

【0046】本発明ではこの閉塞構造を再形成するときの熱処理条件が重要である。即ち、この熱処理は、昇温速度が $5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の急速熱処理とし、保持温度を 500°C 以上の温度とする。既に説明したように、このような急速熱処理とすることで、 c 面層末端が非平衡状態で結合する結果、結合手が左右に振り分けられ、再形成される閉塞構造は、 $Lc\perp$ 方向に連続せずに、市松模様のモザイク状となる。それにより、高率放電特性の改善が得られる。

【0047】この急速熱処理により形成されるモザイク状閉塞構造は、昇温速度が大きいほど、閉塞構造の個々の閉塞領域の c 軸 \perp 方向の長さ($Lc\perp$)の値が小さくなり、高率放電特性の改善効果が大きくなり、有利である。その意味で、昇温速度は好ましくは $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上、より好ましくは $25^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上、さらに好ましくは $50^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上であり、 $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上という非常に高い昇温速度とすることができる。しかし、昇温速度が 200°C を超えても、効果はそれほど改善されないので、 $200^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以下とすることが好ましい。

【0048】このように急速熱処理によって黒鉛粉末表面のモザイク状閉塞構造を形成するには、その前に酸化熱処理等により黒鉛粉末の表面を削って閉塞構造を開放しておく必要がある。予め閉塞構造の開放をしておかないと、急速熱処理しても、モザイク状閉塞構造を形成することはできない。

【0049】熱処理の保持温度は、上記のモザイク状閉塞構造を形成するには、 500°C 以上の温度とする必要がある。保持温度がこれより低いと、 c 面層末端どうしの結合に必要な大きさの格子振動を与えることができず、閉塞構造が形成されにくくなる。昇温速度が同じ場合、この保持温度が高いほど、形成されるモザイク状閉塞構造の個々の閉塞領域の $Lc\perp$ の値が小さくなり、高率放電特性の改善効果が大きくなり有利である。その意味で、熱処理保持温度は好ましくは 700°C 以上、より好ましくは 1000°C 以上、さらに好ましくは 1500°C 以上であり、例えば $2000\sim 3000^\circ\text{C}$ またはそれ以上の高温とすることも可能である。

【0050】なお、モザイク状閉塞構造の個々の閉塞領

域のc軸方向の幅(Lc \parallel)の値は、この熱処理条件(昇温速度および保持温度)にはあまり影響されない。Lc \parallel の値は主に黒鉛化温度により支配される。

【0051】工程(d)の熱処理は不活性ガス雰囲気中で行う。不活性ガス雰囲気は、例えばAr、He、Ne等の1種もしくは2種以上でよい。熱処理時間は、閉塞構造が形成されればよく、温度により異なるが、一般には1~10時間である。例えば1000℃では約5時間が目安となる。

【0052】工程(d)により得られた、モザイク状の閉塞構造からなる表面形態を有する本発明の黒鉛粉末は、リチウムイオン二次電池の負極材料として好適であり、放電容量と充放電効率に優れ、かつ高率放電特性が改善されたリチウムイオン二次電池の負極を作製することができる。

【0053】リチウムイオン二次電池の負極は、従来と同様に製作することができる。一般に、黒鉛粉末は、適当な結着剤を用いて、電極基板となる集電体上に成型することにより電極にする。集電体としては、黒鉛粉末の担持性が良く、負極として使用した時に分解による溶出が起こらない任意の金属の箔(例、電解銅箔、圧延銅箔などの銅箔)を使用することができる。

【0054】成型は、従来より粉末状の活物質から電極を作製する際に利用されてきた適当な方法で実施することができ、黒鉛粉末の負極性能を十分に引き出し、粉末に対する賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定であれば、何ら制限されない。例えば、黒鉛粉末にポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂粉末からなる結着剤とイソプロピルアルコール等の有機溶媒を加えて混練してペースト化し、このペーストを集電体上にスクリーン印刷する方法；黒鉛粉末にポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末を添加して乾式混合し、この混合物を金型を用いてホットプレスして成型すると同時に集電体に熱圧着させる方法；さらには黒鉛粉末を上記のフッ素樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤を結着剤として、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いてスラリー化し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥する方法などが挙げられる。

【0055】本発明の黒鉛粉末から作製した負極は、リチウムイオン二次電池に使用できる適当な正極活物質およびリチウム化合物を有機溶媒に溶解させた非水系電解液と組み合わせて、リチウムイオン二次電池を作製することができる。

【0056】正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $\text{LiM}^1_{1-x}\text{M}^2_x\text{O}_2$ または $\text{LiM}^1_{2y}\text{M}^2_y\text{O}_4$ (式中、Xは $0 \leq X \leq 4$ 、Yは $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、M¹、M²は遷移金属を表し、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snの少なくとも1種類からなる)、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物(V₂O₅、V₆O₁₃、V₂O₄、V₃O₈等)およびそのリチウム化合物、一般式 $\text{M}_x\text{Mo}_y\text{S}_{8-y}$ (式中、Xは $0 \leq X \leq 4$ 、Yは $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、Mは遷移金属をはじめとする金属を表す)で表されるシェブレル相化合物、さらには活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

【0057】非水系電解液に用いる有機溶媒は、特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1-及び1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトム、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン等の1種もしくは2種以上が例示できる。

【0058】電解質のリチウム化合物としては、使用する有機溶媒に可溶性の有機または無機リチウム化合物を使用すればよい。適当なリチウム化合物の具体例としては、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiB(C₆H₅)、LiCl、LiBr、LiCF₃SO₃、LiCH₃SO₃等の1種または2種以上を挙げるることができる。

【0059】

【実施例】(実施例1)石油ピッチから得たバルクメソフェーズピッチを粗粉碎し、アルゴン雰囲気下1000℃に1時間加熱することにより炭化して炭素材を得た。この炭素材を、約90体積%が粒度1~80μmとなるようにアトリションミルで粉碎した。次いで、粉碎した炭素材をアルゴン雰囲気下3000℃の温度で30分間熱処理して黒鉛化を行い、さらに酸素雰囲気中700℃で3時間の酸化熱処理を行うことにより、黒鉛粉末表面に削り取った。その後、Ar雰囲気中で昇温速度100℃、保持温度2000℃、保持時間6時間の急速熱処理を実施することにより、本発明の黒鉛粉末を得た。

【0060】この黒鉛粉末を5μm以上、45μm以下に篩い分けしてから、電極の作製に供した。この黒鉛粉末の平均粒径は12μmであった。図3に、得られた黒鉛粉末の原子間力顕微鏡写真を示す。この写真から、黒鉛粉末の表面には、長さ0nm超~20nmの周期的な閉塞領域がc軸垂直方向に数珠状に連なった、モザイク状の表面閉塞構造を持つことが認められる。即ち、このモザイク状閉塞構造のLc \perp は0nm超~20nmである。

【0061】図4には、黒鉛粉末をc軸方向に切った断面TEM写真を示す。この写真から、粉末表面に多層積層型の閉塞構造が形成されており、そのc軸方向のピッチ幅(即ち、閉塞領域のc \parallel)は2~10nmであることがわかる。

【0062】さらに、図5は黒鉛粉末の表面を真上から

観察した構造を示す。本発明によれば、図5に示すように、aの部分が閉塞領域となり、bの部分が間隙口となった、閉塞領域がモザイク状に散在した閉塞構造が黒鉛表面に形成される。

【0063】上で得たモザイク状閉塞構造を持つ本発明の黒鉛粉末を用いて、以下の方法で電極を作製した。上述の黒鉛粉末90質量部とポリフッ化ビニリデン粉末10質量部とを、溶剤であるN-メチルピロリドン中で混合し、乾燥させペースト状にした。得られたペーストを集電体となる厚さ20 μ mの銅箔上にドクターブレードを用いて均一厚さに塗布した後、80℃で乾燥させた。ここから直径15.2 mmの円形(面積1.8 cm²)に切り出した試験片を負極とした。

【0064】この負極の高率放電特性を、対極、参照極に金属リチウムを用いた3極式定電流充放電試験で評価した。電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:3の混合溶液1 mol/lの濃度でLiPF₆を溶解させたものを使用した。充放電電流は0.85、4.0、8.0、12、20 mAの5条件を用いた。電流密度に換算すると、それぞれ0.47、2.2、4.4、6.6 および11.1 mA/cm²になる。なお、電極形成時のプレス圧は750 kgf/cm²である。初回は0.85 mAの定電流定電圧で充電を終了した後、同じ電流で放電させ、2サイクル目では、上記5条件による電流密度を用いて充放電容量を測定し、初回に対する放電容量比を算出した。

【0065】比較のために、バルクメソフェーズピッチを、炭化前に約90体積%が1~80 μ mとなるようにアトリションミルで粉碎した後、Ar雰囲気下700℃に1時間加熱して炭化させ、次いでそのまま加熱温度を3000℃に上げて、Ar雰囲気下で実施例と同様に熱処理を行って黒鉛化して得た、従来の黒鉛粉末(即ち、本発明の製造方法における工程(a)と(b)だけで得た黒鉛粉末)につい

ても、同様に高率放電特性を調べた。

【0066】本発明による黒鉛粉末と従来の黒鉛粉末の種々の電流密度での放電特性の試験結果を図6に示す。図6からわかるように、本発明の黒鉛化後に酸化処理と急速アニール処理とを施した黒鉛粉末を活物質とする負極では、電流を20 mAと高くしても、0.85 mAの時の95%という高い放電容量を示し、高率放電特性に優れていた。また、20 mAでの放電容量は313mAh/g、充放電効率(充電電氣量に対する放電電氣量の百分率)は92%であり、いずれも十分に高かった。

【0067】一方、図6に示すように、従来の黒鉛粉末を用いた負極では、電流が12 mAで放電容量の低下が認められ、20 mAでは、0.85 mAの時の80%まで容量が低下した。この時の放電容量は272mAh/g、充放電効率は80%であった。

【0068】本発明の黒鉛粉末が高率放電特性に優れているのは、急速熱処理によるモザイク状表面閉塞構造の形成により空隙が網目状に拡がり、Liイオンの侵入・拡散経路を容易に確保できる点にあると考えるのが妥当である。

【0069】(実施例2)酸化熱処理後のAr雰囲気中での熱処理の昇温速度と保持温度を表1に示すように変化させた以外は実施例1と同様にして黒鉛粉末を製造した。

【0070】得られた黒鉛粉末の表面に形成されている閉塞領域のLc \parallel およびLc \perp の値と、これから作製した負極の高率放電特性(2回目の充放電電流が20mA(=電流密度11.1 mA/cm²)の場合の放電容量の初回0.85 mAの場合の放電容量に対する比)を、いずれも実施例1と同様に求めた結果を表1に併記する。

【0071】

【表1】

試験 No.	昇温速度 (℃/秒)	保持温度 (℃)	Lc \parallel (nm)	Lc \perp (nm)	高率放電特性 (20 mA)	備 考
1	3	800	1~3	∞	75	比較例
2	50	800	1~3	~50 ¹	83	発明例
3	50	2000	1~3	~20 ¹	85	発明例
4	50	2500	1~3	~10 ¹	90	発明例
5	200	800	1~3	~20 ¹	85	発明例
6	200	2000	1~3	~10 ¹	90	発明例
7	200	2500	1~3	~10 ¹	90	発明例
8	250	3000	1~3	~5 ¹	95	発明例
9	10	800	1~3	~100 ¹	78	発明例

¹下限は0より大。

表1に示すように、酸化熱処理後のAr雰囲気中での熱処理時の昇温速度3℃/秒の場合には、得られた黒鉛粉末の表面の閉塞構造がモザイク状にならず、閉塞領域がc \perp 方向に連続して、閉塞領域のLc \perp 値が ∞ である表面形態となる。

【0072】これに対し、この熱処理の昇温速度が5℃

/秒以上になると、モザイク状の閉塞構造が生成し、それに伴って高率放電特性の改善が得られた。表1から、熱処理時の昇温速度が速いほど、また保持温度が高いほど、生成したモザイク状閉塞構造の個々の閉塞領域のLc \perp 値が小さくなる傾向があり、このLc \perp 値が小さいほど高率放電特性が向上することがわかる。

【0073】

【発明の効果】本発明により、高率放電特性に優れ、かつ放電容量と充放電効率も十分に高い、リチウムイオン二次電池の負極として最適の黒鉛粉末が提供される。それにより、リチウムイオン二次電池の高性能化を図ることができる。従って、本発明は特に高率充放電が求められる用途におけるリチウムイオン二次電池の普及に貢献する技術である。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の黒鉛粉末の表面閉塞構造と本発明の範囲外の条件での熱処理による閉塞構造の変化を示す模式的説明図である。

【図2】本発明の黒鉛粉末の製造過程における表面閉塞構造の形成の異なる態様を示す模式的説明図である。

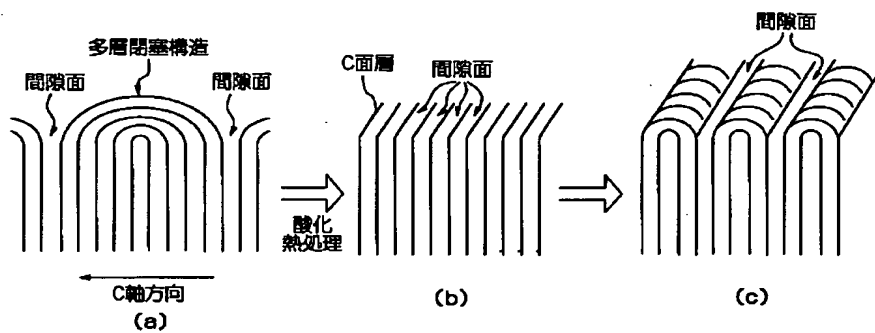
【図3】本発明の黒鉛粉末の表面形態を示す原子間力顕微鏡写真である。

【図4】本発明の黒鉛粉末の表面付近の断面TEM写真である。

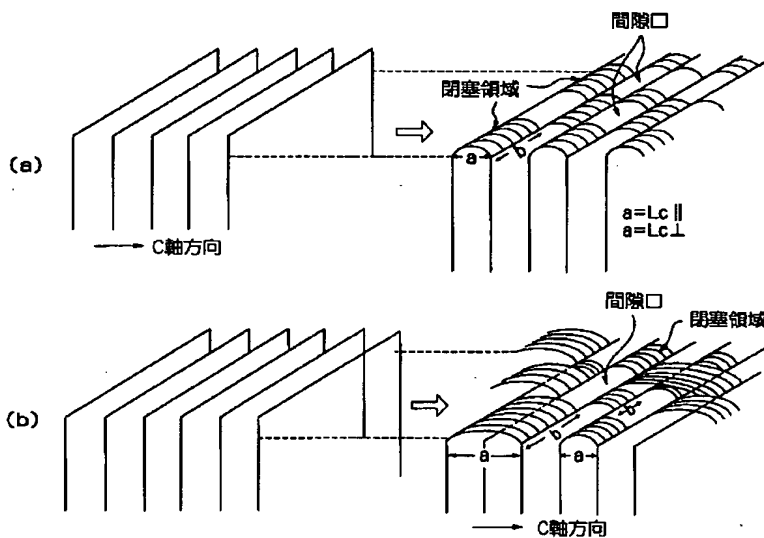
【図5】本発明の黒鉛粉末の表面を真上から観察した模式図であり、aは閉塞領域の部分、bは間隙口の部分を示す。

【図6】本発明の黒鉛粉末と従来の黒鉛粉末について、充放電電流密度に対する放電容量の変化を示すグラフである。

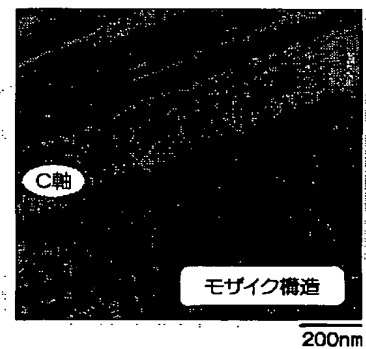
【図1】



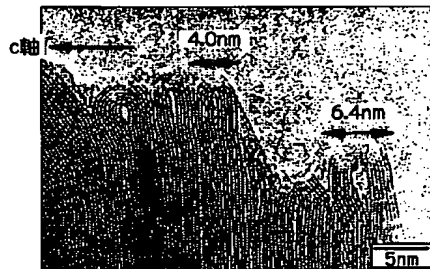
【図2】



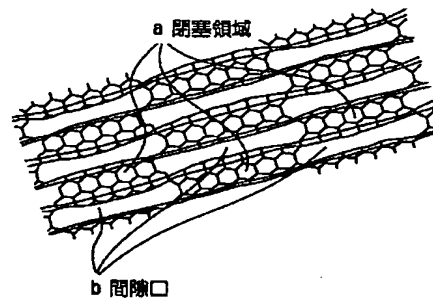
【図3】



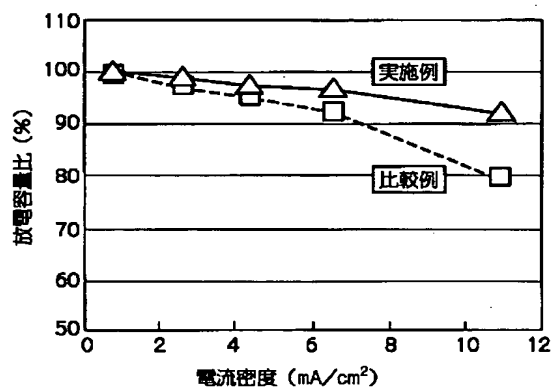
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 宗藤 伸治
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 阿部 賢
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 小丸 篤雄
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社内

(72)発明者 藤重 祐介
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 永峰 政幸
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社内

Fターム(参考) 4G046 EA02 EB02 EB04 EB13 EC02
EC06
5H029 AJ03 AJ14 AK03 AL07 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ14 CJ02
CJ28 DJ16 DJ17 HJ04 HJ14
5H050 AA08 AA19 BA17 CA08 CA09
CB08 EA10 EA24 FA19 GA02
GA05 GA27 HA13 HA14 HA20